



TITLE:

Electronic structures and optical properties of Sn(II) ternary oxides(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Katayama, Shota

CITATION:

Katayama, Shota. Electronic structures and optical properties of Sn(II) ternary oxides. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18982>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017/03/23に公開

京都大学	博士（工 学）	氏名	片 山 翔 太
論文題目	Electronic structures and optical properties of Sn(II) ternary oxides (二価スズ複合酸化物の電子構造と電気・光学特性)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、代表的な p 型酸化物である酸化スズ(II)に類似した特徴的な価電子帯構造を有すると期待される二価スズ複合酸化物を研究対象としている．その電子構造に関する第一原理計算および電気・光学特性の評価実験の成果がまとめられており，5 章から構成される．</p> <p>第 1 章は序論である．まず，二価スズ複合酸化物の電子構造，光吸収特性，光触媒特性に関する先行研究についてまとめられている．その独特な電子構造にも関わらず，バンド端構造に着目した研究や電気伝導特性を始めとする基礎物性の報告がごく一部の系に限られることを指摘している．そのうえで，二価スズ複合酸化物の基礎物性の評価およびその電子構造との関係を明らかにすることを本論文の目的として掲げている．</p> <p>第 2 章では，二価スズイオンと遷移金属イオンを含む二価スズ複合酸化物の第一原理計算による電子構造が示されている．計算対象とした Sn_2TiO_4，SnNb_2O_6，$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$，$\text{SnTa}_2\text{O}_6$，$\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$，$\alpha\text{-SnWO}_4$，$\beta\text{-SnWO}_4$ について，それぞれ電子状態密度，バンド分散曲線が示されている．いずれの系もその価電子帯上端がスズの $5sp$ 軌道，酸素の $2p$ 軌道を主成分として形成されるという，酸化スズ(II)に類似した電子構造の特徴を備えていることが予測されている．$\beta\text{-SnWO}_4$ 以外の系では $1.5\sim 3.0\text{ eV}$ の可視光域のバンドギャップが予測されている．また，スズを含まない遷移金属酸化物との比較から，これがスズの $5sp$ 軌道の寄与に起因するものと考察されている．先行研究では行われてこなかったバンド端構造の解析から，価電子帯上端のバンド分散はスズイオンの配位環境やスズイオン間の距離といった結晶構造の特徴を反映していることが示されている．なかでも，SnNb_2O_6，$\alpha\text{-SnWO}_4$ 等の系では価電子帯上端におけるバンド分散が比較的大きいことが予測され，価電子帯に正孔が導入された際には高い移動度を示す可能性が示唆されている．</p> <p>第 3 章では，パルスレーザー堆積法を用いた成膜実験および薄膜の電気・光学特性の評価について報告している．適切な基板選択と成膜雰囲気制御のもと，パイロクロア型 $\text{Sn-}M\text{-O}(M=\text{Nb,Ta})$，$\text{SnNb}_2\text{O}_6$，$\alpha\text{-SnWO}_4$ の 4 種の系のエピタキシャル成長に初めて成功している．X 線回折測定の結果から，最適な成膜条件で作製された薄膜はそれぞれ単一の配向面を有し，単結晶基板上に特定の面内方位で成長していることが明らかにされている．なかでも，パイロクロア型 $\text{Sn-}M\text{-O}$ および SnNb_2O_6 薄膜は $2\theta/\theta$ プロファイルにおいてラウエ振動を伴うピークが観察されており，良好な結晶周期性を有することが示されている．加えて，X 線反射率測定および原子間力顕微鏡を用いた表面形状</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	片 山 翔 太
<p>の評価から、これらの薄膜は二乗平均表面粗さが 1.0 nm 以下の平坦な表面を有するという結果が得られている。次に、紫外・可視・近赤外分光測定の結果から算出された薄膜の光吸収係数および光吸収端が示されている。パイロクロア型 Sn-Nb-O, Sn-Ta-O, SnNb_2O_6, $\alpha\text{-SnWO}_4$ の光吸収端はそれぞれ 2.3, 2.9, 2.5, 1.8 eV と得られている。次に、X 線光電子分光測定の結果から、いずれの試料においても、そのフェルミ準位はバンドギャップの中央近傍に位置するものと示唆されており、試料中のキャリア濃度は小さいと考えられている。この結果はいずれの試料も高比抵抗を示すという電気伝導性評価の結果と矛盾しないものである。ドーパントを添加した薄膜においても比抵抗の低下は見られず、この原因として結晶中の点欠陥の形成によるキャリア補償の可能性が示唆されている。</p> <p>第 4 章においては二価スズ複合酸化物中の欠陥形成に関する知見を得るために、SnNb_2O_6 中の欠陥形成エネルギーの第一原理計算が報告されている。計算対象として酸素空孔、カチオン空孔、カチオンのアンチサイト欠陥が取り上げられている。それぞれの形成エネルギーの計算結果から有限温度における欠陥濃度が算出されている。また、欠陥濃度およびキャリア濃度の電荷中性条件からフェルミ準位が予測されている。室温および試料の合成温度 773 K におけるフェルミ準位はいずれもバンドギャップ中央近傍に位置することが示されている。これは、第 3 章において得られた薄膜試料に対する X 線光電子分光測定の結果と矛盾していない。続いて、主に形成される欠陥種は酸素空孔、スズ空孔およびニオブサイトを占有するスズであることが予測されている。さらに、これらの欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性から、フェルミ準位の変化が欠陥形成によって制限されるために、ドーパント添加によるキャリア濃度の増加が困難であると考察されている。この結果は、酸素空孔が比較的形成されにくく、p 型伝導性を示すことが知られている酸化スズ(II)とは大きく異なる傾向と結論している。</p> <p>第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、代表的な p 型酸化物である酸化スズ(II)に類似した価電子帯構造が予想される二価スズ複合酸化物を研究対象としており、その電子構造に関する第一原理計算および電気・光学特性の評価実験の成果をまとめたものである。主たる成果は以下の通りである。

1. スズと遷移金属元素からなる二価スズ複合酸化物の第一原理計算による電子構造が示されている。いずれの系もその価電子帯上端はスズの $5sp$ 、酸素の $2p$ 軌道が主成分であり、酸化スズ(II)に類似した特徴を備えていることが予測された。さらに、先行研究では行われてこなかったバンド構造の詳細な評価から、 SnNb_2O_6 、 $\alpha\text{-SnWO}_4$ 等の複数の系において高い正孔移動度を示す可能性が示唆された。
2. パルスレーザー堆積法を用いた実験により、二価スズ複合酸化物の薄膜成長、配向性評価および電気・光学特性の評価について報告している。適切な基板選択、成膜雰囲気制御のもと、 SnNb_2O_6 、 $\alpha\text{-SnWO}_4$ 等、計四種の系のエピタキシャル成長に初めて成功したものである。薄膜の電気伝導度評価の結果、いずれの試料も高い比抵抗を示した。可視分光測定および X 線光電子分光測定の結果から、試料のフェルミ準位はバンドギャップの中央近傍に位置するものと考えられ、試料の低いキャリア濃度が高抵抗の一因であると結論している。
3. 第一原理計算による SnNb_2O_6 における欠陥形成エネルギーの評価を報告している。 SnNb_2O_6 中ではニオブサイトに置換したスズ、酸素空孔、スズ空孔といった点欠陥が容易に形成することが示され、キャリア補償の原因となる可能性が示唆されている。これは、酸素空孔の形成エネルギーが比較的大きい酸化スズ(II)とは異なる傾向である。

以上、本論文は特徴的な電子構造を有する二価スズ複合酸化物の電気・光学特性およびこれらの起源について、実験および第一原理計算の両面から解明するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 20 日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、平成 29 年 3 月 22 日までの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。